高周波スパッタリングによる MgO 薄膜の配向性と微細構造

鎌田喜一郎・細野洋司・山下 努

(長岡技術科学大学 工学部)

Orientation and Microstructure of MgO Film by RF Sputtering

Kiichiro KAMATA, Hirotsugu HOSONO and Tsutomu YAMASHITA

(Faculty of Engineering, Technological University of Nagasaki)
1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi 949-54

Preferred orientation and microstructure of MgO films prepared by RF-sputtering have been investigated. Transparent MgO films (1 μm in thickness) were obtained with a deposition rate of 5-9 nm/min in Ar atmospheres (1.33-13.3 Pa) at 150 W (RF power). The (200) orientation was confirmed under the various conditions of 6.66-13.3 Pa and 15°-250°C at 150 W. In the present study, (200) orientation was strongly dependent on the gas pressure rather than on the substrate temperature. A rounded-grain (isotropic) texture was observed on the surface of the MgO film with (200) orientation in contrast to the angular-grain (anisotropic) texture of the film without orientation. The rounded grain (below 300 nm in diameter) in the MgO films was found to be consisted of small crystallites about 10 nm by X-ray diffraction and TEM observation.

[Received February 25, 1986]

Key-words : MgO film, Sputtering, Preferred orientation, Microstructure

1. 緒 言

MgO は、熱的・化学的安定性、電気的絶縁性、光透過性、熱伝導性に優れ、薄膜にした場合の平坦性や被覆性も良く¹⁾、半導体素子における絶縁膜や基板^{2),3)}として多くの用途が考えられる。更に、最近、スパッタ法による(200)配向膜は、NbN 超電導素子等のエピタキシャル基板としての利用が注目されてきているが⁴⁾、このスパッタによる MgO 薄膜も、微細構造を始めとして、そのキャラクタリゼーションはほとんど行われていない。本研究では、高周波スパッタリング装置を用いて合成された MgO 薄膜の配向性と微細構造について報告する。

2. 実験方法

試料の作製は、通常の二極型高周波スパッタリング装置により、表 1 に示すような条件で行った。ターゲットには、80 mm ϕ 、3 mm 厚の MgO 焼結体 (99.9%) を用いた。実験条件は基板温度 (15°~250°C) とチャンパー内ガス圧力 (1.33~21.3 Pa) を変え、約 1 μm 厚の MgO 薄膜を合成した。高周波出力は 150 W で行ったが、

Table 1. Experimental conditions for preparation of the MgO films by RF-sputtering.

Deposition temperature	15, 150, 250	°C
Gas pressure (Ar)	0.01, 0.05, 0.1	Torr
RF frequency	13.56	MHz
RF power	150	W
T-S distance	30	mm
Substrate	Si(100)	

TEM 用試料作製時だけは基板 (Al 箔) の損壊を防ぐため、100 W 以下に落とす必要があった。試料の観察には高分解能の走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を、配向及び結晶子径の測定には X 線回折計を、水分等の不純物の確認には赤外分光光度計 (IR) を用いた。また、膜厚測定は触針式によった。

3. 結果と考察

3.1 MgO 薄膜の作製

まず、圧力と基板温度を変えて、析出速度の測定を行った。図 1 のように、ガス圧力とともに析出速度は上昇し、13.3 Pa を極大として再び減少した。21.3 Pa 以上では反射波が強くなり放電が不安定になったため、合成圧力

Fig. 1. Relationship between pressure and deposition rate of the MgO film.

条件は主として 1.33~13.3 Pa の範囲で行った。析出速度に及ぼす基板温度の影響は、図のように基板温度の上昇に伴い析出速度はわずかに減少したが、これは温度上昇に伴う膜密度の増加によると見られる。

生成した MgO 薄膜には、IR の結果から 4000 から 700 cm^{-1} の間に大きな吸収はなく、5 週間室温で放置後も、OH 基等による吸収は見られなかった。また、スパッタ時の雰囲気ガスは、Ar ガスのみで充分透明で良質の膜が生成し、 O_2 ガスを混合した場合と差は見られなかった。これは、MgO 生成時のエンタルピー変化が $\Delta H_f^\circ = -75 \text{ kcal/mol}$ と他の酸化物に比べて大きい、Mg-O 間の結合が強固であることによると考えられる。

3.2 X線回折による測定

作製された試料は広い温度・圧力条件下で $\langle 200 \rangle$ 方向に強い配向性を示し、X 線回折図形はややブロードな (200) 回折線のみが観察され、配向の度合を示す Lotgering⁵⁾ の因子 f は 1 となった。(200) 配向した温度・圧力範囲を図 2 に示す。(200) 配向は、温度より圧力に依存し、6.66 Pa 以上の全温度域でほぼ完全配向となった。1.33 Pa では、150°C 以上では (200) 配向は弱まり、15°C ではむしろ (111) 面配向が優勢となった。このように MgO 膜は、広い温度・圧力条件下で容易に (200) 面への配向が可能で、本実験条件内で温度より圧力が支配的であることが分かった。

また、(200) 回折線の幅から、配向領域での結晶子の大きさを Scherrer の式を用いて計算した結果を図 2 の中に示した。この際、(200) 以外の回折線が非常に弱い、格子ひずみによる寄与を分離できなかった⁶⁾。したがって、実際の結晶子径は、この値と同等か又は若干大きな値となっているであろう。図 2 のように、配向領域での結晶子径は、圧力に関して顕著な傾向はないが、温度の上昇に伴って増大することが分かる。

3.3 電子顕微鏡による観察

Fig. 2. Orientation map of the MgO films relating to pressure and substrate temperature: ● (200), $f \approx 1$; ● (200), $f < 1$; ▲ (111), $f < 1$.

図 3 には一定圧力 (13.3 Pa), 15~250°C で作製された試料について、図 4 には一定温度 (250°C), 1.33~13.3 Pa で作製された試料の表面 SEM 写真を示した。いずれも、比較的平坦性が乏しいのは、基板温度が低いためと思われる。250°C, 1.33 Pa の試料を除き、どの表面も 300 nm 以下の円形又は球状の粒から構成されており、X 線による結果から、これらの粒は 10 nm 前後の結晶子から成る多結晶体であることが分かる。また、13.3 Pa, 15~250°C の表面組織は、基板温度 15°C では平均粒径が小さく (約 160 nm) 輪郭が明りようであるのに対し、150°C 以上では平均粒径は約 190 nm 以上と増大し輪郭も不明瞭になっている。これは、図 2 に示した結晶子径の増大と同じ傾向にあり、基板温度の上昇に伴う粒の成長が見られた。

Fig. 3. SEM photographs of the MgO films obtained at 13.3 Pa: 250°C (A); 150°C (B); 15°C (C) (bar=1 μm).

Fig. 4. SEM photographs of the MgO films obtained at 250°C : 13.3 Pa (A); 6.66 Pa (B); 1.33 Pa (C) (bar=1 μ m).

圧力変化に関しては、図4のように、1.33 Paの試料のみが他の圧力と全く異なり、球状粒子の形態を取らず、異方的に成長した結晶粒の稜線が現れた表面となっており、1.33 Paの全温度範囲で共通に見られた。この理由は、Bravaisの経験則⁷⁾に従って気相から析出するMgO結晶粒は最密面である $\langle 200 \rangle$ 方向に成長しやすく、6.66~13.3 Paの高配向領域では各粒の成長方向と膜の堆積方向が一致しているため基板上に粒子がそろった形

Fig. 5. TEM photograph of the MgO film obtained at 250°C and 13.3 Pa (bar=50 nm).

で成長するのに対し、1.33 Paでの各粒は最密方向に優先的に成長はしているが、それが基板に対して傾斜した形で配置しているため等方的(球状)な表面にならなかったと思われる。以上のように、(200)面配向と表面組織の平坦度は密接に関連しており、以前報告したCVDによるMgO薄膜が高い平坦性を示した¹⁾理由も基板上に到達したMgO分子の活動が活発になる高温(400°C以上)でも $\langle 200 \rangle$ 方向へ配向性が強く保たれていたためと見られ、本実験によるスパッタ膜も基板温度を更にするにより平坦かつ良質な配向膜が生成する可能性が高い。

図5に、34万倍程度に拡大したMgO薄膜のTEM写真を示す。これより、多数の粒が重なっており正確な測定はできないが、およそ5~10 nm程度の微小粒(結晶子)の存在が観察できる。

以上、RFスパッタリングによるMgO薄膜の(200)配向条件(温度・圧力)の表面組織の形態、及び配向膜表面上に見られる300 nm以下の粒は更に細かな結晶子(10 nm程度)から構成されていることが判明した。

文 献

- 1) K. Kamata, Y. Shibata and Y. Kishi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 423-26 (1984).
- 2) H. M. Francombe, "The Use of Thin Films in Physical Investigations", G. E. Anderson (Ed.), Academic Press Inc., New York (1966) p. 65.
- 3) M. Okuyama, T. Usui and Y. Hamakawa, *Appl. Phys.*, **21**, 339 (1980).
- 4) T. Yamashita, K. Hamasaki, Y. Kodaira and T. Komata, *IEEE Trans. Mag.*, **Mag 21**, 932-34 (1985).
- 5) F. K. Lotgering, *Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113-23 (1959).
- 6) G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Met.*, **1**, 22-31 (1953).
- 7) 米沢貞次郎氏, "化学物理", オーム社 (1967) p. 283.